

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179514
 (43)Date of publication of application : 06.08.1987

(51)Int. CI. C08F 30/08

(21)Application number : 61-020417	(71)Applicant : CHUGOKU TORYO KK TOSHIBA SILICONE CO LTD
(22)Date of filing : 31.01.1986	(72)Inventor : MASAOKA SHIGERU TSUBOI MAKOTO SAITO NOBUHIRO KURITA AKITSUGU HATANAKA MASAYUKI

(54) POLY(DIMETHYLALKYLSILYL (METH)ACRYLATE)

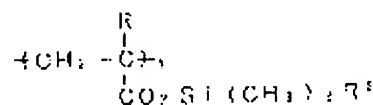
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The titled compound of the formula (wherein R1 is H or CH3, R2 is a 6W12C alkyol and n is 100W10,000).

EXAMPLE: Poly[dimethylhexylsilyl (meth)acrylate].

USE: The titled compound having a controlled hydrolyzability and being useful as a slow-acting reagent, a ship bottom paint or the like.

PREPARATION: Dimethylchlorosilane and the corresponding 1-alkene are subjected to hydrosilylation in the presence of a platinum catalyst to obtain a dimethylalkylchlorosilane (A). This is reacted with (meth)acrylic acid in a nonhydrocarbon solvent or an aprotic polar solvent in the presence of a HCl acceptor such as an organic amine, and the formed amine hydrochloride is separated by filtration to obtain a dimethylalkylsilyl (meth)acrylate (B). 100pts. wt. component B is polymerized at 60W120°C in the presence of 0.01W10pts.wt. radical generator (C) (e.g., azobisisobutyronitrile) in an organic solvent such as a hydrocarbon, ester, ether or aprotic polar solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-179514

⑬ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月6日

C 08 F 30/08

MNU

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)

⑯ 特 願 昭61-20417

⑰ 出 願 昭61(1986)1月31日

⑱ 発 明 者	政 岡	滋	広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内
⑲ 発 明 者	坪 井	誠	広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国塗料株式会社内
⑳ 発 明 者	齋 藤	信 宏	太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
㉑ 発 明 者	栗 田	明 綱	太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
㉒ 発 明 者	畑 中	正 行	太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
㉓ 出 願 人	中国塗料株式会社		広島市中区吉島東1丁目15番2号
㉔ 出 願 人	東芝シリコン株式会 社		東京都港区六本木6丁目2番31号
㉕ 代 理 人	弁理士 須山 佐一		

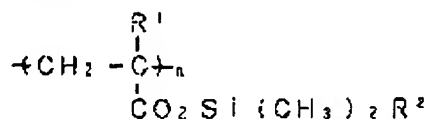
明 細 書

1. 発明の名称

ポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)
アクリレート)

特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、R² は炭素に間一でも相異なっているもよい炭素数 6～12のアルキル基、nは 100～10,000の数を示す)で表わされるポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は新規なケイ素含有重合体に係り、さら

〔発明の技術的背景とその問題点〕

ケイ素原子に脂肪族不飽和結合を含まない炭化水素基が3個と(メタ)アクリロキシ基とが結合したトリオルガノシリル(メタ)アクリレートは、そのアクリル基またはメタクリル基を重合させて、ポリ(トリオルガノシリル(メタ)アクリレート)を得ることができる。このようなポリ(トリオルガノシリル(メタ)アクリレート)としては、ポリ(トリメチルシリル(メタ)アクリレート)、ポリ(トリエチルシリルメタクリレート)、ポリ(トリプロピルシリルメタクリレート)、およびポリ(トリブチルシリルメタクリレート)のような3個の同一のアルキル基が1個のケイ素原子に結合したもの、および1～2個のメチル基もしくはエチル基と残余のフェニル基もしくはトリル基が1個のケイ素原子結合したポリ(トリオルガノシリルメタクリレート)が知られている(D. H. Ah

特開昭62-179514 (2)

クリレート)はケイ素原子と(メタ)アクリロキシ基の間の結合が加水分解によって切断される速度が極めて早く、実用的価値に乏しい。副鎖の各ケイ素原子に結合した3個のアルキル基がいずれも炭素数2個以上のものは、アルキル基の炭素数が増すにつれて加水分解性が小さくなるが、それとともにガラス転移点が高くなる傾向があるうえ、合成しにくいという難点がある。また分子中にフェニル基もしくはトリル基を含むものも、加水分解性は小さいがガラス転移点が高いので塗料のベースポリマーとして不利な面がある。

〔発明の目的〕

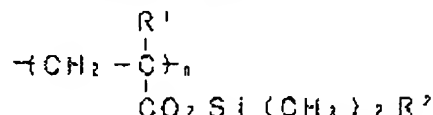
本発明者らは、このような従来の難点を解消すべく検討を重ねた結果、炭素数6~12のアルキル基をもつ新規なポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)を合成し、その適度の加水分解性が種々の用途に適合することを見出して、本発明をなすに至った。

すなわち本発明の目的は、抑制された加水分解性をもつポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)

アクリレート)を提供することにある。

〔発明の構成〕

すなわち本発明は、一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は互いに同一でも相異なっていてよい炭素数6~12のアルキル基、 n は100~10,000の数を示す)で表わされるポリ(ジメチルアルキル(メタ)アクリレート)に関する。

上記の一般式において、 R^2 は炭素数6~12のアルキル基であり、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基およびドデシル基が挙げられる。このようなポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)としては、ポリ(ジメチルヘキシルシリルメタクリレート)、ポリ(ジメチルオクチルシリルメタクリレート)、ポリ(ジメチルデシルシリルメタクリレート)、ポリ(ジメチルドデシルシリルメ

タクリレート)等およびこれらに対応するポリ(ジメチルアルキルシリルアクリレート)が例示される。

n は100~10,000の範囲であり、 n がこの範囲を外れたものは合成しにくいので好ましくない。

このようなポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)は、次のようにして得られる。

すなわち、まず対応するジメチルアルキルクロシランを合成する。ジメチルアルキルクロシランの合成方法としては、次の2つの方法がある。

(1) ジメチルクロシランと対応する1-アルケンを、白金系触媒の存在下にヒドロシリル化する。

(2) ジメチルジクロシランを、その1個の塩素原子をアルキル化するに足る量またはそれ以下の対応するアルキルマグネシウムブロミドとエーテル系溶媒中で反応させる。

アクセプターの存在下に(メタ)アクリル酸と反応させ、生成したアミン塩酸塩を遊離して、ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレートを得る。これを、炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、または非プロトン極性溶媒のような有機溶媒中でラジカル発生剤の存在下に60~120℃に加熱撹拌することによって重合し、ポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)を得ることができる。重合後、蒸留、再沈殿等の方法によって溶媒を除去することもできるし、用途によっては溶媒の存在のままでも用いることができる。

ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化化合物やアゾビスイソブチロ

特開昭62-179514 (3)

【発明の効果】

本発明で得られたポリ（ジメチルアルキルシリル（メタ）アクリレート）は、既知の重合体であるポリ（トリメチルシリル（メタ）アクリレート）に比べて加水分解速度が遅く、徐々に加水分解してジメチルアルキルシリル基を放出してポリマーの副鎖がカルボキシ基に変化する。このような性質を利用して、運動性反応試薬、防底塗料等として有用である。

【実施例】

以下、本発明の実施例によって説明する。

参考例および実施例中、「部」は「重量部」を示す。

参考例1（ジメチルヘキシルシリルメタクリレートの合成）

攪拌機、コンデンサー、温度計および加熱・冷却用ジャケットを備えた反応容器に400部のベンゼン、86.1部のメタクリル酸および0.7部のヒドロキノンを入れ込み、均一になるまで攪拌した。さらに197部のトリエチルアミンを加え、攪拌しつ

つ50℃に昇温し、温度を一定に保ちながら179部のジメチルヘキシルクロシランを60分間かけて滴下した。滴下後さらに80分間攪拌を続けて反応を完結させた。反応終了後、副生したトリメチルアミン塩酸塩を濾別し、次いで溶剤と未反応物を常圧で留去したのち、減圧で精留して、沸点67℃/4Torrの留分1712部を得た。ガスマススペクトル、元素分析、IRスペクトルおよびNMRスペクトルから、この留分はジメチルヘキシルシリルメタクリレートであることが確認された。またその収率は理論量に対して75%であった。

このものの物性および分析値は第1表に示すとおりである。

（以下余白）

第1表

項 目	測 定 値
分 子 量 (ガスマススペクトル法)	228
屈 折 率 (n_D^{25})	1.4333
元 素 分 析 , % (カッコ内: 理論値)	
C	82.96 (83.10)
H	10.65 (10.59)
Si	12.42 (12.36)
IR 特性吸収, cm^{-1} (カッコ内: 帰属)	2900 (C-H) 1700 (C=O) 1250 (Si-C) 1170 (Si-O-C)
NMR, δ ppm CH ₃ O	a) 0.05 (s) 6H b) 0.4~1.3(m) 13H

参考例2（ジメチルデシルシリルメタクリレートの合成）

ジメチルヘキシルクロシランの代わりに235部のジメチルデシルクロシランを用いるほかは参考例1と同様にしてシリルメタクリレートの合成を行ない、沸点116℃/4 Torrの留分142部を得た。参考例1と同様の分析によって、この留分はジメチルデシルシリルメタクリレートであることが確認された。またその収率は理論量に対して50%であった。

このものの物性および分析値は第2表に示すとおりであった。

（以下余白）

特開昭62-179514 (4)

第2表

項 目	測 定 値
分 子 量 (ガスマススペクトル法)	284
屈 折 率 (n_D^{25})	1.4406
元 素 分 析 , % (カッコ内: 理論値)	
C	67.42 (67.55)
H	11.39 (11.33)
Si	9.98 (9.87)
IR 特性吸収, cm^{-1} (カッコ内: 帰属)	2900 (C-H) 1700 (C=O) 1250 (Si-C) 1170 (Si-O-C)
NMR, δ ppm	a) 0.1 (s) 6H $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{H} \end{array}$ b) 0.3~ 1.4(m) 21H c) 1.75 (s) 3H d) 5.4 (s) 1H d) 5.8 (s) 1H

参考例3 (ジメチルヘキシルシリルアクリレート
の合成)

メタクリル酸の代わりに72.1部のアクリル酸を用いるほかは実施例1と同様にしてシリルアクリレートの合成を行ない、沸点83℃/4Torrの留分69.9部を得た。実施例1と同様の分析によって、この留分はジメチルヘキシルシリルアクリレートであることが確認された。またその収率は理論値に対して42%であった。

このものの物性および分析値は第3表に示すとおりであった。

(以下余白)

第3表

項 目	測 定 値
分 子 量 (ガスマススペクトル法)	214
屈 折 率 (n_D^{25})	1.4322
元 素 分 析 , % (カッコ内: 理論値)	
C	61.49 (61.53)
H	10.23 (10.34)
Si	13.25 (13.10)
IR 特性吸収, cm^{-1} (カッコ内: 帰属)	2900 (C-H) 1700 (C=O) 1620 (C=C) 1400 (=CH) 1200 (Si-CH) 1210 (エステルC-O)
NMR, δ ppm	

実施例1

攪拌機、コンデンサー、温度計および加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器に、参考例1で合成したジメチルヘキシルシリルメタクリレートを68部とトルエンを32部仕込み、攪拌しつつ0.5部のアソビスジイソプロピルニトリルを加え、窒素気流中で60℃に加熱し、8時間、同一温度で加熱攪拌を続けて、無色透明で粘稠な重合体溶液を得た。

この溶液をGPCにかけて、得られた曲線より重合率と平均分子量を測定したところ、重合率は65%、重量平均分子量は27,700であった。第1図にGPCチャートを示す。この溶液をIRスペクトル測定用の密着板に塗り、密閉して加熱減圧下で溶剤と未反応のモノマーを除去して、密着板の表面に重合体の薄膜を形成させた。

このもののIRスペクトルをとり、重合体がポ

特開昭62-179514(5)

第4表

	実施例1	実施例2
	ポリ(ジメチル ヘキシルシリル メタクリレート)	ポリ(ジメチ ルデシルシリ ルメタクリレ ート)
屈折率 n_D	1.4688	1.4756
元素分析, % (カッコ内 : 理論値)		
C	61.84 (63.10)	66.20(67.55)
H	10.27 (10.59)	10.99(11.33)
Si	12.61 (12.36)	10.12(9.87)
I R, 特性吸収, cm^{-1}	2900 (C-H) 1700 (C=O)	2900 (C-H) 1700 (C=O)
(カッコ内 : 帰属)	1250 (Si-C) 1170 (Si-O-C)	1250 (Si-C) 1170 (Si-O-C)

また得られた重合体の溶液よりトルエンを除去し、次いで減圧下に未反応のモノマーを留去して、無色透明ガラス状のポリ(ジメチルヘキシルシリルメタクリレート)を得た。これを乾燥窒素気流中で粉碎して得た粉末状のポリマーについて、元素分析を行なった。元素分析の結果は第4表のとおりである。

実施例2

ジメチルヘキシルシリルメタクリレートの代わりに参考例2で合成したジメチルデシルシリルメタクリレート61部を用いたほかは実施例1と同様にして重合を行ない、重合率91%で、重量平均分子量46,400のポリ(ジメチルデシルシリルメタクリレート)の無色透明の粘質なトルエン溶液を得た。

得られたポリマーについて実施例1と同様の分析を行なった。その結果を第4表に、I Rスペクトルを第3図に示す。

実施例3

ジメチルヘキシルシリルメタクリレートの代わりに参考例3で合成したジメチルヘキシルシリルアクリレート42部を用いたほかは実施例1と同様にして重合を行ない、重合率58%で、重量平均分子量45,000のポリ(ジメチルヘキシルシリルアクリレート)の無色透明の粘質なトルエン溶液を得た。

得られたポリマーについて実施例1と同様の分析を行なった。その結果を第5表に示す。

(以下余白)

第5表

実施例3	
ポリ(ジメチル ヘキシルシリル アクリレート)	
屈折率 n_D	1.4647
元素分析, % (カッコ内 : 理論値)	
C	61.37 (61.63)
H	10.95 (10.34)
Si	13.31 (13.16)
I R, 特性吸収, cm^{-1}	2900 (C-H) 1700 (C=O)
(カッコ内	1250 (Si-C)

特開昭62-179514 (6)

第 6 表

重合体	重. 量	$T_{\frac{1}{2}}$, s	K , min^{-1}
ポリ(ジメチルヘキシル シリルメタクリレート)	0.6	3,600	1.9×10^{-4}
ポリ(ジメチルデシル シリルメタクリレート)	0.7	4,160	1.7×10^{-4}
ポリ(ジメチルヘキシル シリルアクリレート)	0.6	3,500	2.0×10^{-4}
ポリ(トリメチル シリルメタクリレート) (比較例)	0.4	300	2.3×10^{-3}

(以下余白)

また実施例 1～3 で合成したポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)、および比較試料としてポリ(トリメチルシリルメタクリレート)について、メタノリシスの反応速度定数を求めて、加水分解性の指標とした。

すなわち温度 23℃ において、メタノール 70 ml 中にナトリウムメチレート 0.01g を溶解させ、これに第 5 表に示される量のポリ(メタ)アクリレートを滴下し、電位差計によって溶液中の pH を追跡して、半減期 $T_{\frac{1}{2}}$ を求め、これにより反応速度定数を求めた。これらの値を第 6 表に示す。

(以下余白)

また実施例 1～3 で得られたポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)アクリレート)および比較試料としてポリ(トリメチルシリルメタクリレート)の各 0.05 モル% 四塩化炭素溶液を調整し、その 50 ml に、pH 3.0 に調整した水酸化ナトリウム水溶液を 50 ml 加え、室温で 15 秒固激しく攪拌して放置した。

5 分後、四塩化炭素層を採取し、KBr セルを用いる赤外分光分析により、 1170cm^{-1} のエステル結合の吸収強度を測定して、初期の四塩化炭素溶液における同一波長の吸収と比較した。さらに密栓放置して、1 日後および 30 日後に同様の比較を行った。

これらの結果は第 7 表のとおりであった。

(以下余白)

第 7 表

重合体	$IR, 1170\text{cm}^{-1}$ の吸収の消失		
	5 分後	1 日後	30 日後
ポリ(ジメチルヘキシル シリルメタクリレート)	変化なし	変化なし	わずかに変化
ポリ(ジメチルデシル シリルメタクリレート)	"	"	変化なし
ポリ(ジメチルヘキシル シリルアクリレート)	"	"	わずかに変化
ポリ(トリメチルシリル メタクリレート)	消失	——	——

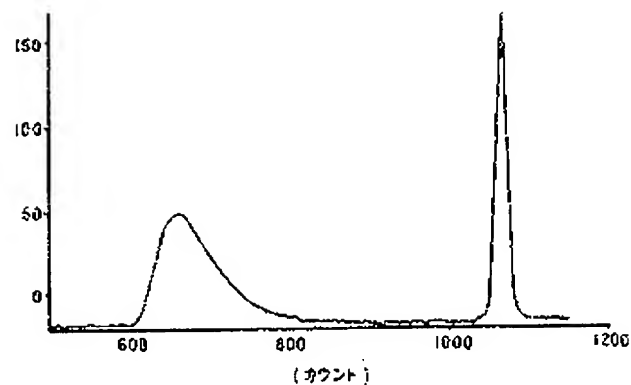
(以下余白)

特開昭62-179514(7)

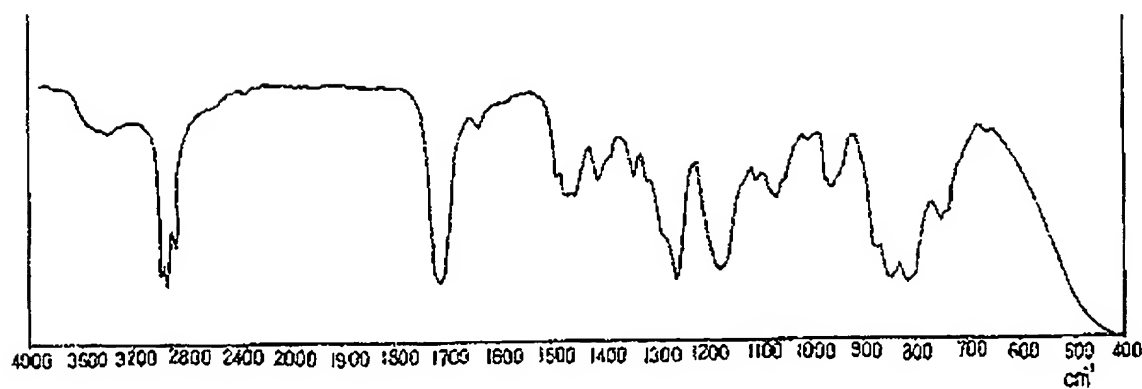
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1のGPCチャート、
第2図はそのIRスペクトル、第3図は実施例2
のIRスペクトルである。

出願人 中園塗料株式会社
出願人 東芝ケミカル株式会社
代理人 弁理士 須山 佐一

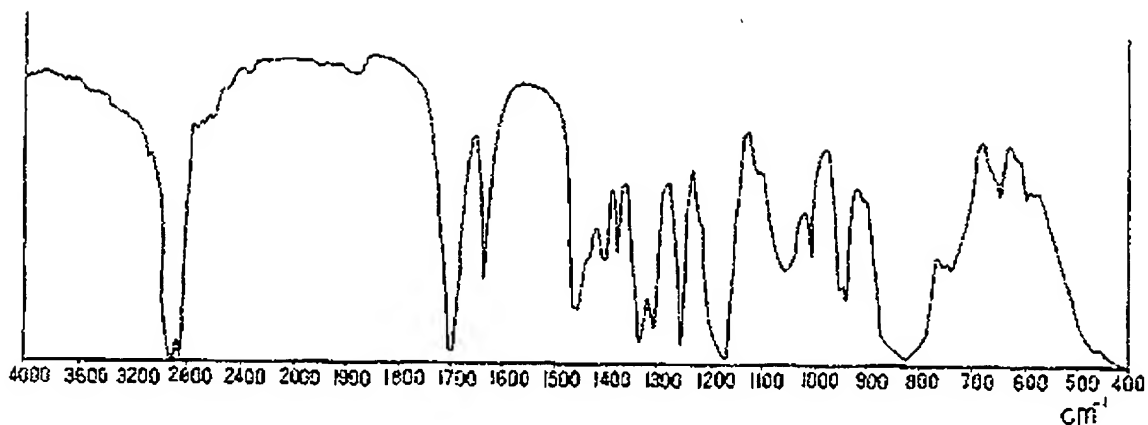


第1図



第2図

特開昭62-179514 (8)



第 3 図

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 61 年 3 月 17 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 特開昭 61-20417 号

2. 発明の名称

ポリ(ジメチルアルキルシリル(メタ)
アクリレート)

3. 補正をする者

専修との関係・特許出願人

岐阜県広島市中區古島東一丁目 15 番 2 号

中国薬料株式会社

東京都港区六本木 6 丁目 2 番 31 号

東芝シリコン株式会社

4. 代 理 人 〒 101

東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番 地

神田東山ビル 電話 03 (254) 2830

6. 補正の内容

(1) 明細書第 14 頁 6 行目「アソビスジソ
プロピルニトリル」を「アソビスイソプロピル
ニトリル」と訂正する。

(2) 同第 22 頁第 7 表を別紙の通り訂正する。

(3) 同第 23 頁 6 行目「東芝ケミカル株式会
社」を「東芝シリコン株式会社」と訂
正する。

以 上

特開昭62-179514(9)

第 7 表

組 合 体	IR, 1178cm ⁻¹ の吸収の消長		
	5分後	1日後	3日後
ポリ(ジメチルヘキシル シリルメタクリレート)	変化なし	変化なし	わずかに変化
ポリ(ジメチルデシル シリルメタクリレート)	"	"	変化なし
ポリ(ジメチルヘキシル シリルアクリレート)	"	"	わずかに変化
ポリ(トリメチルシリル メタクリレート)	消 失	—	—

(以 下 全 白)